

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11054095 A**

(43) Date of publication of application: **26 . 02 . 99**

(51) Int. Cl

**H01M 2/02
B21D 51/26
C22C 38/00**

(21) Application number: **09224282**

(22) Date of filing: **05 . 08 . 97**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **MORIWAKI YOSHIO
IWASE AKIRA
KITAOKA SUSUMU
MATSUMOTO ISAO**

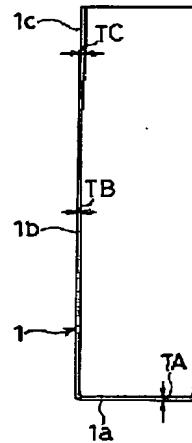
(54) BATTERY AND ITS MANUFACTURE

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery wherein the sizes and weight of a battery can are reduced, energy density is increased as battery and quality reliability and safety of the battery are satisfied.

SOLUTION: In a battery which houses power generating elements in a metal-armored can, the metal-armored can 1 being a bottomed metallic can having a cylindrical shape, a rectangular shape, or a shape similar thereto, with a value of 1.5 to 7.0 of the bottom thickness (TA) to the side thickness (TB), the metal-armored can 1 being mainly composed of iron and having a nickel layer disposed at least on the inner surface side of the battery, countless shallow grooves vertical to a bottom surface are formed in a surface of the nickel layer. In this manufacturing method, an iron metallic plate having a nickel layer formed, at least, on one side thereof is drawn into a bottomed cylindrical shape, and countless shallow vertical grooves are formed in the nickel layer provided on the inner surface side of the battery while a side part of the can molded into a bottomed cylindrical shape is continuously ironed such that an ironing ratio falls within a range of 20 to 90%.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-54095

(43)公開日 平成11年(1999)2月26日

(51)Int.Cl.⁸
H 01 M 2/02
B 21 D 51/26
C 22 C 38/00

識別記号
3 0 1

F I
H 01 M 2/02 A
B 21 D 51/26 X
C 22 C 38/00 3 0 1 T

審査請求 未請求 請求項の数12 FD (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平9-224282

(22)出願日 平成9年(1997)8月5日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 森脇 良夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 岩瀬 彰

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 北岡 進

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 石原 勝

最終頁に続く

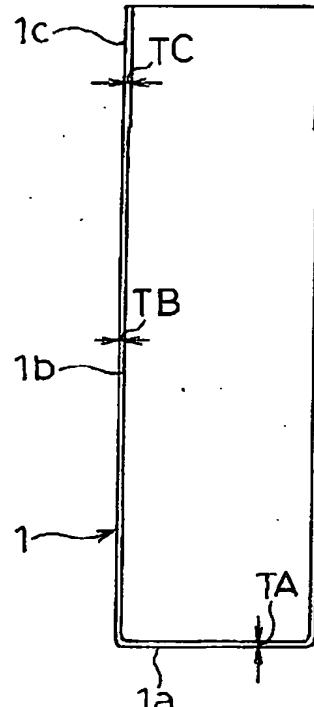
(54)【発明の名称】 電池およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 電池缶の小型化、軽量化を図り電池としてのエネルギー密度を向上し、併せて電池の品質信頼性および安全性を満足する電池を提供する。

【解決手段】 発電要素を金属外装缶に収納した電池であって、前記金属外装缶1が円筒形、角形、あるいはそれに類似の形状を有する底厚(TA)／側厚(TB)が1.5～7.0の値を有す有底金属缶であり、該金属外装缶1が鉄を主体とし、少なくとも電池内面側にはニッケル層が配されたものであり、かつそのニッケル層の表面には無数の浅い底面に垂直な溝が形成されていることを特徴とする。また、少なくとも一方の面にニッケル層を形成した鉄系金属板を有底筒状に絞り成形し、前記有底筒状に成形された缶の側部をシゴキ率が20～90%の範囲になるように連続的にシゴキ加工しつつ、その電池内面側に設けたニッケル層に無数の浅い縦溝を形成した円筒形、角形、あるいはそれに類似の形状を有する底厚

(TA)／側厚(TB)が1.5～7.0の値を有す金属外装缶1を作製し、これを用いて電池とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 発電要素を金属外装缶に収納した電池であって、前記金属外装缶が円筒形、角形、あるいはそれに類似の形状を有する底厚／側厚が1.5～7.0の値を有す有底金属缶であり、該金属外装缶が鉄を主体とし、少なくともその電池内面側にはニッケル層が配されたものであり、かつそのニッケル層の表面には無数の浅い底面に垂直な溝が形成されていることを特徴とする電池。

【請求項2】 底厚／側厚が2.5～5.0の値を有す金属外装缶である請求項1記載の電池。

【請求項3】 ニッケル層が20μm以下でニッケル層に形成される無数の浅い底面に垂直な溝の深さは0.5μm以上で該ニッケル層の厚さ未満である請求項1又は2記載の電池。

【請求項4】 金属外装缶の材料が、鉄を主体とし、炭素(C)を0.1wt%以下含む冷間圧延用の炭素鋼である請求項1から3のいずれかに記載の電池。

【請求項5】 金属外装缶の材料が、チタン(Ti)、ニオブ(Nb)の少なくとも一種を0.1wt%以下含有する炭素鋼である請求項4記載の電池。

【請求項6】 金属外装缶に使用する素材の鉄を主体とする金属材料のヴィッカース硬度を示すHV値に対し、金属外装缶成形後の金属外装缶の側壁部のHV値が1.5倍以上の値を有す請求項1から5のいずれかに記載の電池。

【請求項7】 金属外装缶の側壁部の肉厚に関し、電池封口部周辺の側厚が他の部分の側厚よりも少なくとも10%以上厚くしていることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の電池。

【請求項8】 金属外装缶が外径が35mmΦ以下の円筒状であって、金属外装缶の側壁部の肉厚に関し、電池封口部周辺の側厚が他の部分の側厚よりも少なくとも30%以上厚くしていることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の電池。

【請求項9】 金属外装缶の側壁部の厚みが0.05～0.15mmの範囲である請求項1から5のいずれかに記載の電池。

【請求項10】 発電要素を金属外装缶に収納した電池であって、前記金属外装缶が角形、あるいはそれに類似の形状を有する底厚／側厚が1.5～7.0の値を有す有底金属缶であり、該金属外装缶が鉄を主体とし、少なくともその電池内面側にはニッケル層が配されたものであり、かつそのニッケル層の表面には無数の浅い底面に垂直な溝が形成されており、かつ該金属外装缶の縦切断面、横切断面における少なくとも電池内面側のコーナー部が半径0.5mm以下の曲率形状であることを特徴とする電池。

【請求項11】 少なくとも一方の面にニッケル層を形成した鉄系金属板を有底筒状に絞り成形し、前記有底筒

状に成形された缶の側部をシゴキ率が20～90%の範囲になるように一工程で連続的にシゴキ加工しつつ、その電池内面側に設けたニッケル層に無数の浅い縦溝を形成した円筒形、角形、あるいはそれに類似の形状を有する底厚／側厚が1.5～7.0の値を有す金属外装缶を作製し、これを用いて電池とする電池の製造方法。

【請求項12】 シゴキ率が50～90%の範囲になるように連続的にシゴキ加工する請求項11記載の電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は一次電池、二次電池などの電池に関するものであり、特に円筒形や角形の電池の金属外装缶の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ポータブル機器の一層の普及に伴い、小型の一次電池および二次電池の需要が高まっている。一次電池としては、マンガン乾電池やアルカリマンガン乾電池、それにリチウム電池を主体にそれぞれの用途に応じて多用されている。また、二次電池としては、これまでアルカリ水溶液を電解液として用いるアルカリ蓄電池であるニッケル・カドミウム蓄電池、さらには水素吸蔵合金を負極に用いたニッケル・水素蓄電池が多く用いられてきたが、最近ではより軽量を特徴とする有機電解液のリチウムイオン二次電池が急激に市場に進出してきた。

【0003】そして、ポータブル機器用小型二次電池を中心に、電池形状も従来からの代表的形状であった円筒形、コイン形に加え、近年では角形が増え始め、最近ではさらにペーパー状の薄形電池も登場しつつある状況である。

【0004】これらの電池に求められる性能の中で、最近の重要な傾向として、電池の高エネルギー密度化がある。電池のエネルギー密度には大きく二つの示し方がある。その一つは体積エネルギー密度(Wh/1)で、これは電池の小型化の指標として用いられる。もう一つは重量エネルギー密度(Wh/kg)で、これは電池の軽量化の指標として用いられる。

【0005】この、小型化や軽量化の指標である体積エネルギー密度(Wh/1)や重量エネルギー密度の高い電池が市場からの要望で重要視され、各電池系共に電池のエネルギー密度の競争が熾烈である。

【0006】電池のエネルギー密度の高さを決めるのは、発電要素を構成する正極や負極の電池活物質が中心であるが、その他に電解質やセパレータも重要であり、現在これらの電池の高エネルギー密度化のための改良が非常に活発に行われている。

【0007】一方、これらの発電要素を収納する電池のケース、すなわち電池の金属外装缶の小型化、軽量化も従来見落としがちであったが、近年重要な問題として見

40

直され、積極的な改善が図られている状況にある。

【0008】電池の外装缶をより薄肉にできれば、従来と同一形状で薄肉にした部分に、より多くの電池活物質を収容することが可能となり、電池全体での体積エネルギー密度を向上することができる。また、電池の外装缶をより比重の軽い軽量な材料にできれば従来と同一形状で軽量化した事により、電池全体の重量が低減でき、電池全体での重量エネルギー密度を向上することができる。

【0009】従来の電池缶（金属外装缶）の製造方法としては、プレス機による深絞り工程を複数工程繰り返すことにより所定形状の電池缶を製作する工法（以下「トランシスファー絞り工法」と称す。）が主流であった。しかし、より電池缶の薄肉化が可能で体積エネルギー密度を向上する電池外装缶の特筆すべき技術として、またより生産性の向上した技術としてD I工法が注目されている。すなわち、従来電池缶を作製するのに絞り加工が主として用いられていたが、D I（drawing and ironing）工法によって、絞りとしごきの両方を用いることが効果的である（特公平7-99686号公報参照）。

【0010】このD I工法は、特公平7-99686号公報などで知られているように、プレス機による深絞り工程によってカップ状中間製品を製作した後、シゴキ機によるシゴキ工程によって前記カップ状中間製品から一工程で連続的な所定形状の有底円筒形の電池缶を製作する方法であり、「トランシスファー絞り工法」に比較し、工程数の削減による生産性の向上、缶側周壁の肉厚減少による軽量化及び容量アップ、応力腐食の低減等の長所があり、その利用率が高まってきている。そして従来は、上記製造方法において、電池缶の耐圧強度や封口部の強度を確保するため、電池缶素材として比較的高硬度のニッケルメッキ鋼板が用いられていた。このD I工法の採用により金属外装缶の薄肉化が図られ、電池として2～5%程度の体積エネルギー密度の向上が図られてきた。

【0011】なお、これまでの実際に使用されている電池で全電池重量中の金属外装缶の占める重量比率としては、電池サイズや使用材料、電池缶の製造法などによりややバラツキがあるが、円筒形のニッケル・水素蓄電池やリチウムイオン二次電池では10～20wt%程度であり、角形のニッケル・水素蓄電池やリチウムイオン二次電池ではこれが30～40wt%程度と約円筒形の二倍の値を有していた。特に角形については電池缶の耐圧強度の確保が難しいという理由で高い値となっていた。

【0012】これらの電池のケース、すなわち電池の金属外装缶の小型化、軽量化の動きは以上のような電池のエネルギー密度の向上に対して有効であるが、一方で電池は、充電、放電あるいは放置などの実際使用においてエネルギー密度と共に重要で無視できない性能として品

質の信頼性および安全性がある。放電専用の一次電池においては、長期保存での容量確保や漏液防止、安定した放電特性などの品質の信頼性が不可欠である。充放電を繰り返す二次電池においては、一次電池で要求される特性に加えてサイクル寿命や安全性などの性能がさらに重要な要である。

【0013】従来、この電池の金属外装缶に関し、高エネルギー密度化と品質信頼性および安全性の両方を満足することが非常に困難な状況にあった。すなわち、電池

10 の金属外装缶に関して高エネルギー密度化を図ろうすると、電池の変形や異常事態には割れを生じて電解液が漏液するなどのトラブルを伴うことが多かった。一方、堅牢な金属外装缶にすると高エネルギー密度化を犠牲にすることが多く、この二つのトレードオフの関係を改善する効果的な方法は見あたらなかった。

【0014】先に示した電池缶を製作する工法で、絞りとシゴキによるD I工法による方法が薄肉で軽量な電池の高エネルギー密度化と電池の品質信頼性および安全性の両方を比較的満足する優れた方法であったが、これに20 関してもさらなる性能向上および品質信頼性および安全性の改善が求められていた。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】このような一次電池、二次電池の市場における電池の小型化、軽量化の要望は強く、より利便性を求められている。一方ではこれらの電池の品質信頼性および安全性は必要不可欠であり、従来は電池の小型化、軽量化を可能とする電池のエネルギー密度向上と電池の品質信頼性および安全性の両方を満足することが不十分であった。

30 【0016】また、金属外装缶を製作する工法で、絞りとシゴキによる円筒形電池に用いられたD I工法による方法を使用しても極限の小型化、軽量化を図ろうすると、金属外装缶の腐食や割れなどの不良を伴うことがあり、十分なものではなかった。さらに角形の電池においては従来は絞り缶で作製されており、電池の金属外装缶の小型化、軽量化に問題を有していた。

【0017】本発明は、上記の問題点を改善するもので、一次電池、二次電池に使用する円筒形や角形あるいはそれに類似した形状の金属外装缶の小型化、軽量化を40 図り電池としてのエネルギー密度を向上し、併せて電池の品質信頼性および安全性を満足する電池を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属外装缶の素材が鉄を主体とし、少なくともその電池内面側にはニッケル層が配された電池およびその電池の製造方法である。より具体的には、発電要素を金属外装缶に収納した電池であって、前記金属外装缶が円筒形、角形、あるいはそれに類似の形状を有する底厚／側厚が1.5～7.0の値を有す有底金属缶であり、該金属外装缶が鉄を主

体とし、少なくともその電池内面側にはニッケル層が配されたものであり、かつそのニッケル層の表面には無数の浅い底面に垂直な溝が形成されていることを特徴とする電池である。

【0019】さらに電池の製造法として、少なくとも一方の面にニッケル層を形成した鉄系金属板を有底筒状に絞り成形し、前記有底筒状に成形された缶の側部をシゴキ率（但シゴキ率（%）は次の定義とする。シゴキ率（%）＝（元の厚み－シゴキ後の厚み）×100／元の厚み）が20～90%の範囲になるように一工程で連続的にシゴキ加工（D I加工）しつつ、そのニッケル層に無数の浅い縦溝を形成した円筒形、角形、あるいはそれに類似の形状を有する底厚／側厚が1.5～7.0の値を有す金属外装缶を作製し、これを用いて電池とする電池の製造方法である。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1から10に記載の発明は、発電要素を金属外装缶に収納した電池であって、前記金属外装缶が円筒形、角形、あるいはそれに類似の形状を有する底厚／側厚が1.5～7.0の値を有す有底金属缶であり、該金属外装缶が鉄を主体とし、少なくとも電池内面側にはニッケル層が配されたものであり、かつそのニッケル層の表面には無数の浅い底面に垂直な溝が形成されていることを特徴とした電池である。

【0021】この場合特に、底厚／側厚が2.5～5.0の値を有す金属外装缶であることが望ましい。さらに好ましくは、ニッケル層が20μm以下でニッケル層に形成される無数の浅い底面に垂直な溝の深さは0.5μm以上で該ニッケル層の厚さ未満であること、鉄を主体とする金属材料が炭素（C）を0.1wt%以下含む冷間圧延用の炭素鋼であり、好ましくはチタン（Ti）、ニオブ（Nb）の少なくとも一種を0.1wt%以下含有する炭素鋼であることが金属外装缶加工上特に有効である。

【0022】このような金属外装缶の構成によって得られる電池は、従来の電池と比較して、次のような特徴を有すことができる。

【0023】すなわち、比較的安価で強度に優れた鉄を主体とする金属材料の少なくとも電池内面側にはニッケル層が配されたものであり、かつそのニッケル層の表面には無数の浅い底面に垂直な溝が形成されていることにより、（1）無数の浅い底面に垂直な溝の形成により電池内に収納する発電要素との接触抵抗を著しく低減できる効果を生むこと、（2）無数の浅い底面に垂直な溝の形成がニッケル層に形成されているため鉄を主体とする層が直接発電要素と接触しない構造が実現でき、いずれの電池系に適応しても極めて耐食性にすぐれること、の特徴を付加できる。なお、これに加えて（1），（2）の効果から得られる結果に基づき従来にないD I加工による高いシゴキ率を実現できる効果も新たに付加でき

る。これにより、円筒形、角形、あるいはそれに類似の形状を有する電池で、底厚／側厚が1.5～7.0の値を有す金属外装缶を提供することが可能となる。従来、円筒形電池においては底厚／側厚をこれに類似の値にしたもののが一部見受けられるが、本発明により電池の品質信頼性および安全性を格段に向上する効果が得られ、底厚／側厚についても従来以上に高い値とすることができます。

【0024】また、角形、あるいはそれに類似の形状を有する電池においては、従来D I加工による高いシゴキ率を実現した電池は得られなかつたが、本発明により初めて角形、あるいはそれに類似の形状を有する電池においても底厚／側厚が1.5～7.0の値を有す金属外装缶を提供することが可能となる。

【0025】特に、請求項6に記載の発明は、本発明の金属外装缶にすることにより、使用前の素材の鉄を主体とする金属材料のヴィッカース硬度を示すHV値が、金属外装缶成形後の金属外装缶の側壁部のHV値として1.5倍以上の値を有すというものであり、金属外装缶の加工硬化値を限定している。

【0026】また、請求項7に記載の発明は、金属缶の側壁部の肉厚に関し、電池封口部周辺の側厚が他の部分の側厚よりも少なくとも10%以上厚いことを特徴とするものである。これは、電池を使用する場合、電池内の圧力が上昇して耐圧強度的に一番の弱点が電池封口部周辺にあることに起因する。したがって、耐圧的に弱い電池封口部周辺の側厚を他の部分の側厚よりも少なくとも10%以上厚くしたことにより密閉強度を維持することが可能となる。金属外装缶が特に外径が35mmΦ以下の円筒状においては、金属缶の側壁部の肉厚に関し、電池封口部周辺の側厚が他の部分の側厚よりも少なくとも30%以上厚くしていることによって、本発明の効果を一層強調することが可能となる。

【0027】さらに請求項9に記載の発明は、本発明を駆使することにより、金属外装缶の側壁部の厚みを従来にない0.05～0.15mmの範囲にまで低減し、一層の電池の高エネルギー密度化を実現できる。

【0028】また請求項10に記載の発明は、発電要素を金属外装缶に収納した電池であって、前記金属外装缶が角形、あるいはそれに類似の形状を有する底厚／側厚が1.5～7.0の値を有す有底金属缶であり、該金属外装缶が鉄を主体とし、少なくともその電池内面側にはニッケル層が配されたものであり、かつそのニッケル層の表面には無数の浅い底面に垂直な溝が形成されており、該金属缶の縦切断面、横切断面における少なくとも電池内面側のコーナー部が半径0.5mm以下の曲率形状であることを特徴とする電池である。このことにより、電池缶の底厚／側厚の値を上げても、すなわち薄肉化を図っても電池内の耐圧強度を維持することが可能になる。

【0029】本発明の請求項11から12に記載の発明は、少なくとも一方の面にニッケル層を形成した鉄系金属板を有底筒状に絞り成形し、前記有底筒状に成形された缶の側部をシゴキ率が20～90%の範囲になるように連続的にシゴキ加工しつつ、その電池内面側に設けたニッケル層に無数の浅い縦溝を形成した円筒形、角形、あるいはそれに類似の形状を有する底厚／側厚が1.5～7.0の値を有す金属外装缶を作製し、これを用いて電池とする電池の製造方法である。そしてより好ましくはそのシゴキ率が50～90%の範囲になるように一工程で連続的にシゴキ加工するものである。本発明は高いシゴキ率によって底厚／側厚が1.5～7.0の値を有す金属外装缶を作製できる効果を有す。

【0030】

【実施例】次に、本発明の具体例を説明する。

(実施例1) まず本発明の電池として、金属外装缶の材料が鉄を主体とし、少なくともその電池内面側にはニッケル層が配されたもので構成した電池の例を円筒形のニッケル・水素蓄電池について説明する。まずこの電池に用いた金属外装缶について説明する。図2の①素材、②カップ作製、③D I加工、④耳部切断に示すように、素材としてはアルミキルド鋼の冷間圧延鋼板S P C E材

(炭素含有量0.04wt%)の両面に約3.5ミクロンのニッケルメッキを施し、これを熱処理した厚さが0.4mmのニッケルメッキ鋼板2を用いた。このニッケルメッキ鋼板をまず円形にくり抜き、プレスにより絞り加工し外径21.5mm、高さ15.5mmの有底金属缶カップ3を作製した。このカップ3の状態では、素材と比べて底厚、側厚ともあまり変化は認められない。

【0031】さらにこの有底金属缶カップ3をD I金型に導入し、連続的にシゴキ加工することにより外径13.8mm、高さ54.0mmのD I有底金属缶4を作製した。この状態では金属缶の側上部(耳部)は平坦でなく加工により多少いびつな形状になっているので、側上部の耳部6を切断することにより外径13.8mm、高さ49.0mmの金属外装缶1とした。この金属外装缶1の断面図を図1に示す。

【0032】図1に示したこの有底円筒形状の金属外装缶1の底部1aの底厚(TA)は0.4mm、側壁部1bの側厚(TB)は0.18mmになっておりシゴキ率としては55%である。また、底厚(TA)/側厚(TB)=2.22の値である。なお、ここで示した側厚(TB)は金属外装缶1の中間高さにおける側厚であり側厚の平均的な値を示すものである。

【0033】一方金属外装缶1の中で封口周辺部である上部1cの開口部より5mm下がった位置での側厚(TC)、これを封口部周辺側厚という)は、封口強度を向上する目的で中間部の側厚(TB)よりも約11%厚い0.2mmとなるように金属外装缶1を製作した。

【0034】この金属外装缶1の加工前のニッケルメッ

10

キ鋼板のヴィッカース硬度を示すHV値が108であり、金属外装缶成形後の側壁部(1b)のHV値は202であり、D I加工によりHV値が1.87倍に向上した。

【0035】本発明は、この連続的にシゴキ加工するD I缶作製過程で、電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝を形成させている。この電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝はD I缶作製過程での金型の引っ掻き傷である。この引っ掻き傷はアルミナ等の比較的硬い粒子をD I加工時に介在させることによって形成することができる。具体的にはアルミナを介在させる方法を採用して、ニッケルメッキ処理過程でメッキ浴中にアルミナ粒子等を混在してメッキすることによりわずかに存在するアルミナ粒子が無数の浅い底面に垂直な溝を形成しやすくなっている。

20

【0036】図3、図4はその状態を示す走査型電子顕微鏡写真である。図3は金属外装缶の電池内面側の表面を300倍およびその□部分をさらに拡大した3000倍の走査型電子顕微鏡写真で示しており、写真で白く見える縦溝が無数の浅い底面に垂直な溝の部分7である。図4は金属外装缶の側壁部の断面を200倍およびその□部分をさらに拡大した10000倍で示す走査顕微鏡写真で、10000倍の拡大写真で示すように鋼板S P C E材9のニッケルメッキ層8に深さ1μm程度の浅い溝7が電池内面側に無数に形成されていることが解る。このようにして、本発明の電池に用いる金属外装缶の作製は完了した。

30

【0037】次に上記によって作製した金属外装缶を用いて円筒密閉形のニッケル・水素蓄電池を作製した。まず発電要素である正極とセパレータ、負極を準備した。正極は球状の水酸化ニッケル粉末と酸化亜鉛、酸化コバルト、水酸化コバルトなどの添加物をペースト状に混合し、スポンジ状のニッケル導電性多孔体に充填し、乾燥、加圧、切断により所定の寸法(4.2mm×7.5mm×0.72mm)に成形し電極とした。なお、この正極板は電池の正極端子と接続が可能となるようにニッケル金属のリードを取り付けた。セパレータは厚さが0.12mmのスルファン化処理したポリプロピレン不織布を用いた。負極は水素吸蔵合金としてAB5タイプのMnNi3.6Mn0.4Al0.3Co0.7組成の合金粉末に導電剤や接着剤を添加しペースト状とし、鉄にニッケルメッキしたバンチングメタル芯材に塗着し、乾燥、加圧、切断により所定の寸法(4.2mm×10.1mm×0.44mm)に成形し電極とした。

40

【0038】次に正極と負極をセパレータを挟み込み渦巻き状に巻回し、先の金属外装缶に収納した。その場合、負極板の最外周は金属外装缶と直接接触するよう構成している。その後密閉電池のキャップ部である正極端子と正極板との接続をスポット溶接により行った。

電解液として水酸化リチウム(LiOH·H₂O)が

40 g / l 溶解した比重が 1.30 の水酸化カリウム (KOH) 水溶液を 2.0 cc 電池内に注液し、通常のカシメ封口により金属外装缶と封口キャップを封口し密閉電池とした。この電池は AA サイズの電池で直径が 14.5 mm、高さが 50.0 mm、電池重量が約 26 g である。電池の容量は 1350 mAh を有する。この電池は本発明の電池として電池 A とする。

【0039】この本発明の電池 A と性能比較を行うために従来例として電池 B～E の作製と評価を試みた。電池 B～E の本発明の電池 A と異なる点は、いずれも金属外装缶の構成が異なっており以下通りである。

【0040】まず電池 B はアルミキルド鋼の冷間圧延鋼板をニッケルメッキすることなくそのまま使用し、表面に無数の浅い底面に垂直な溝を形成したものである。電池 C は、ニッケル層はあるが表面に無数の浅い底面に垂直な溝の形成が無い構成のものである。電池 D は、底厚／側厚が 1.5 未満の例として、底厚は 0.4 mm、側厚は 0.35 mm に加工した底厚／側厚 = 1.14 の金属外装缶である。この金属外装缶のシゴキ率は 12.5 % であって本発明と比べて低く、結果的に金属外装缶成形後の側壁部の HV 値は 124 と低く、加工により 1.15 倍の向上しかできなかった。従って、電池 D は、底厚／側厚の関係が本発明の範囲に無いだけでなく、加工による HV 値の変化が 1.5 未満である点、しごき率が 20 % 未満である点が本発明と異なっている。

【0041】さらに電池 E は炭素が 0.11 wt % 含有された炭素鋼を使用した電池である。

【0042】これらの電池 A～E について金属外装缶の作製、電池の性能評価を通して得られた知見は以下の通りである。

【0043】本発明の電池 A は、ニッケル・水素蓄電池として具備すべき電池性能である、充電特性、放電特性、サイクル寿命特性、保存特性の全てに対して優れた性能を有しており、それ以外に目的とした電池の高エネルギー密度と高信頼性についてもその両立が図れる電池であった。より詳細な電池 A の特性については従来電池 B～E の説明の中で紹介する。

【0044】電池 B はアルミキルド鋼の冷間圧延鋼板をニッケルメッキすることなくそのまま使用し、表面に無数の浅い底面に垂直な溝の形成を行った金属外装缶による電池であるが、これは金属外装缶の作成過程で絞りとシゴキ加工が必ずしもスムースではなく、本発明と比較すると成形不良が出やすいことが判明した。実際の電池の特性に関しては、充電特性、放電特性、サイクル寿命特性、保存特性の全てに対して問題が発生し実使用できる構成条件ではないことがわかった。これは鋼板上にニッケル層が無いことに起因するアルカリ電解液による金属外装缶の腐食の進行によるものと推察される。

【0045】これに対して電池 C は、ニッケル層はあるが表面に無数の浅い底面に垂直な溝の形成が無い構成の

ものである。この場合は、金属外装缶の作成過程での問題は特に無く、実際の電池の特性に関しては充電特性、サイクル寿命特性、保存特性においては電池 A とほぼ同等の優れた性能を発揮したが、電池 A と比較して放電特性、特に高率放電での放電電圧に違いが認められた。図 5 に 20 °C での高率 (1 CmA, 3 CmA) 放電での特性比較図を示す。図 5 に見られるように中間放電電圧で 1 CmA のとき、電池 C は約 30 mV 電池 A より放電電圧が低く、3 CmA のときはその差がさらに約 50 mV にまで広がった。このことは高率放電としては比較的緩やかな 1 CmA でも Wh に換算して約 2.5 % の容量低下を招いているというものである。近年、ニッケル水素蓄電池は、特に高率放電特性が重要視される電池系であり、そこでは 5 CmA, 10 CmA, 20 CmA と徐々に高率放電化の方向に用途展開が進んでおり、1 CmA レベルの高率放電特性に劣る事はかなり大きな問題である。

【0046】さらに電池 D は、金属外装缶の側厚は 0.35 mm と厚肉に加工している関係で、比較的側壁部の HV 値も低いにも係わらず電池内の耐圧強度的な問題は発生しなかった。ただし、側厚が本実施例の 0.18 mm に対し約二倍近い 0.35 mm の側厚を有す電池 D は、電池内の有効体積が約 5 % 減少し、結果的に電池のエネルギー密度が 5 % 低下するという問題を有していた。

【0047】次に電池 E は、炭素が 0.11 wt % 含有された炭素鋼を使用した金属外装缶による電池であるが、この場合は絞りおよびシゴキ加工に難があり非常に外装缶の加工がしづらく本実施例の底厚／側厚 = 2.22 などの特性を有する金属外装缶を得ることは困難であった。

【0048】従って、従来の電池 B～E では金属外装缶の製作の困難性や電池特性上の課題を有していたが、唯一本発明の電池 A だけが、充電特性、放電特性、サイクル寿命特性、保存特性の全てに対して優れた性能を有しており、これにより目的とした電池の高エネルギー密度と高信頼性についてもその両立が図れる電池であった。

【0049】(実施例 2) 次に本発明の電池として、金属外装缶の材料が鉄を主体とし、少なくともその電池内面側にはニッケル層が配されたもので構成した電池の例を角形のリチウムイオン二次電池に実施した例について説明する。まずこの電池に用いた金属外装缶について説明する。素材としてはアルミキルド鋼の冷間圧延鋼板 S P C E の両面に約 3.5 ミクロンのニッケルメッキを施し、これを熱処理した厚さが 0.4 mm のニッケルメッキ鋼板を用いた。このニッケルメッキ鋼板をまず矩形状にくり抜き、プレスにより絞り加工し有底金属缶カップを作製した。このカップの状態では、素材と比べて底厚、側厚ともあまり変化は認められない。

【0050】さらにこの有底金属缶カップを D I 金型に

導入し、連続的にシゴキ加工することにより幅Pが22mm、高さが52mm、厚さQが8mmの外径寸法を有する有底金属缶を作製した。この状態では有底金属缶の側上部（耳部）は平坦でなく加工により多少いびつな形状になっているので、側上部を切断することにより、図6に示す高さHが48mmの金属外装缶10とした。この金属外装缶の底厚(TA)は0.4mm、側厚(TB)は0.2mmになっておりシゴキ率としては50%である。また、底厚/側厚=2.0の値である。なお、ここで示した側厚(TB)は金属外装缶10の中間高さにおける側厚であり側厚の平均的な値を示すものである。

【0051】一方金属外装缶10の中で封口周辺部である上部10cの開口部より5mm下がった位置での側厚(TC、これを封口部周辺側厚という)は、封口強度向上する目的で中間部の側厚(TB)よりも約25%厚い0.25mmとなるように金属外装缶を製作した。

【0052】この金属外装缶の加工前のニッケルメッキ鋼板のヴィックカース硬度を示すHV値が108であり、金属缶成形後の側壁部10bのHV値は186であり、DI加工によりHV値が1.72倍に向上した。

【0053】本発明は、この連続的にシゴキ加工するDI缶作製過程で、電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝を形成させている。この電池内面側に無数の浅い底面に垂直な溝はDI缶作製過程での金型の引っ搔き傷である。先の実施例1と同様、アルミナ粒子により引っ搔き傷が形成しやすいようにした。また、DI缶作製過程で金型により電池内面側のコーナー部、すなわち底面と側面に存在するコーナー、側面と側面に存在するコーナーのRを半径0.4mmとした。この状態を図6に縦断面図、横断面図を用いて示した。

【0054】通常角形電池においてこのR値は大きい方が内圧強度的には有効であるが、限られた有効体積の中で内圧強度を有效地に保持し、かつ発電要素等を有效地に収容するためには半径0.5mm以下のR形状を有したものであることが重要であり、本発明においては図6に示すようにこれらのコーナー部のRを半径0.4mmとした。これにより、金属外装缶の薄肉化を図っても電池内の耐圧強度を維持することが可能になった。本発明の電池に用いる金属外装缶10の作製は以上で完了した。

【0055】次に上記によって作製した金属外装缶を用いて角形のリチウムイオン二次電池電池を作製した。まず発電要素である正極とセパレータ、負極を準備した。正極はLiCoO₂、アセチレンブラックよりなる導電剤、フッ素樹脂接着剤などをペースト状に混合し、アルミニウム箔基板に塗着し、乾燥、加圧、切断により所定の寸法に成形し電極とした。なお、この正極板は電池の正極端子と接続が可能となるようにリードを取り付けた。セパレータは厚さが0.027mmのポリエチレン微多孔膜を用いた。負極は球状の黒鉛にスチレンブタジエンラバー(SBR) 結着剤とカルボキシメチルセルロー

ス(CMC) 増粘剤などを添加しペースト状とし、銅箔基板に塗着し、乾燥、加圧、切断により所定の寸法に成形し電極とした。

【0056】次に正極と負極をセパレータを介在させて渦巻き状に巻回し、先の金属外装缶に収納した。そして、密閉電池のキャップ部である正極端子と正極板とをアルミニウムリード片で接続、および外装缶の負極端子と負極板との接続をニッケルリード片で行った。

【0057】電解液としては、エチレンカーボネート(EC) 一ジエチルカーボネート(DEC) をモル比で1:3の割合に配合したものに1mol/lの濃度の六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を溶解して電解液とした。この電解液を電池内に注液し、通常のレーザ封口により金属外装缶と封口キャップを封口し密閉電池とした。この電池は、幅22mm、高さ48mm、厚さ8mmの角形形状で、電池重量が約18gである。電池の容量は610mAhを有する。この電池は本発明の電池として電池Fとする。

【0058】この本発明の電池Fと性能比較を行うために従来例として電池Gの作製と評価を試みた。電池Gの本発明の電池Fと異なる点は、金属外装缶の構成が異なっている点である。

【0059】すなわち、電池Gはマンガンを固溶したアルミニウム合金(3003)板を用いた。アルミニウム合金をリチウムイオン二次電池の外装缶に用いた電池Gと同様の電池は現在、より軽量化を図った電池として脚光を浴びているが、耐圧強度的に電池Fと同等の性能を確保するためには、電池Gの場合、少なくとも有底金属缶の側厚は0.5mm以上が必要であり、側厚は0.5mmとした。この電池の外径寸法は電池Fと同様であり、発電要素の正極、負極、セパレータ、電解液なども電池Fと同様にした場合、結果的に電池重量が約18g、電池の容量は550mAhを有するものとなった。

【0060】この二つの電池について電池特性を比較したが、これらの間に差異は認められず性能的にはいずれの電池も良好な特性を示した。一方、電池のエネルギー密度を比較すると本発明の電池Fは、体積エネルギー密度が260Wh/l、重量エネルギー密度が122Wh/kgであり、電池Gの234Wh/l、110Wh/kgに対して、体積エネルギー密度で11%，重量エネルギー密度でも11%それぞれ本発明の電池Fが従来電池Gより優れている事が解った。

【0061】従って、軽量なアルミニウム材料を電槽ケース材に使用すると一見電池の軽量化が図られるように見受けられるが、本発明のように比較的重い鉄系の材料であっても、底厚/側厚比を高い値にするように加工する高いシゴキ率を導入することにより一層の電池の高エネルギー密度化を実現することが可能となる。

【0062】以上が本発明の実施例であるが、上記実施例で説明が不十分な点について以下に補足説明する。

【0063】本発明において鉄を主体とする金属外装缶の底厚／側厚について、1.5～7.0の規定している。この値は小型軽量化のためにはより高い値を有することが望ましいが、高い値にすると品質の信頼性、安全性の懸念が生じ、いくつかの試験結果より7.0までの範囲が良好であった。また、この値が1.5未満では電池の高エネルギー密度化の効果が不十分である。特に底厚／側厚は2.5～5.0の範囲においてより効果的に本発明を実施できることが解った。

【0064】次に、本発明は電池用金属外装缶の電池内面側のニッケル層の表面に無数の浅い底面に垂直な溝を形成することを特徴とするが、この溝の深さはあくまでニッケル層の厚さ未満のものであり、決してニッケル層の厚み以上に深い溝は形成しない物である。従来からD I工法による電池用金属外装缶の電池内面側を粗面化のための細い縦筋を形成することが知られている（例えば特許公報第2615529号）が、本発明は電池用金属外装缶の電池内面側のニッケル層の表面にのみ無数の浅い底面に垂直な溝を形成するものであり、従来は場合によっては鉄系材料まで縦筋を形成するのと異なりニッケル層にのみ縦筋を形成している点で、金属材料の腐食などの問題を一切誘発しない点が優れている。

【0065】さらに、鉄を主体とする金属材料について検討した結果、本発明を有効に実施するためには鉄系の素材が炭素(C)を0.1wt%以下含む冷間圧延用の炭素鋼であり、好ましくはチタン(Ti)、ニオブ(Nb)の少なくとも一種を0.1wt%以下含有する炭素鋼であることが解った。炭素含有量とシゴキ加工性とともに、炭素含有量が少ないほどその加工性が向上すること、さらにチタン(Ti)、ニオブ(Nb)の少なくとも一種を0.1wt%以下含有する炭素鋼であればその加工性が向上することを確認した。

【0066】その他として、金属外装缶が特に外径が35mmΦ以下の円筒状で有る場合に、金属缶の側壁部の肉厚に関し、電池封口部周辺の側厚(TC)が他の部分の側厚(TB)よりも少なくとも30%以上厚くしていると本発明の効果を一層強調することが可能である。これは、外径が35mmΦ以下の円筒形あるいはこれに類似する形状の電池においては金属外装缶の側厚をかなり薄くしても電池内の耐圧強度は比較的良好に保持できる。むしろこれらの電池で耐圧強度的に問題が生ずるのは電池封口部周辺にある。この耐圧強度的に問題の電池封口部周辺の耐圧強度を改善するためには電池封口部周辺の側厚を他の部分の側厚よりも厚くすることが効果的であり、少なくとも30%以上厚くすることにより、金属外装缶全体としては薄肉化を図りつつ、耐圧強度的に重要な電池封口部周辺の側厚は必要な肉厚を確保して全体としてのバランスを向上させることが可能となる。

【0067】また、今後電池の高エネルギー密度化につれて、電池サイズが徐々に小型化、薄型化の方向になり

つつある。その場合、金属外装缶の側壁部の厚みは出来るだけ薄くなることが望まれている。本発明のD I工法においては、このようなニーズへの技術的な対応が可能であり、従来のトランスファー絞り工法では限界とされる0.2mm以下の0.05～0.15mmの範囲の側厚も可能であるとの結果を得ている。これにより、金属外装缶の側壁部の厚みを従来にないレベルにまで低減し、一層の電池の高エネルギー密度化を実現できる。

【0068】先の実施例では円筒形のニッケル水素蓄電池、角形のリチウムイオン二次電池の例で示したが、本発明はその他に例えばアルカリマンガン乾電池などの一次電池やリチウム一次電池、ポリマーリチウム電池などへの適応も可能で、発電要素を金属外装缶に収納した電池であって、前記金属缶が円筒形、角形、あるいはそれに類似の形状を有する一次電池、二次電池に使用することができる。

【0069】

【発明の効果】本発明は、電池の金属外装缶の内面側のニッケル層の表面に無数の浅い底面に垂直な溝を形成したことによって、金属外装缶とそこに収納する発電要素との接触抵抗を著しく低減できる効果を生む。また、その無数の浅い底面に垂直な溝がニッケル層だけに形成されているため極めて耐食性に優れるという効果を發揮する。そして、これらの技術を駆使することにより、高いシゴキ率による金属外装缶を得られ、電池の軽量化と薄肉化が図られ結果的に電池としての高エネルギー密度化を実現できる効果もある。

【0070】従って、本発明に電池の高エネルギー密度化と高信頼性・安全性の両立が図れると共に比較的安価に製造できる電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に用いた有底円筒形の金属外装缶の断面図。

【図2】本発明の一実施例に用いた素材からD I金属外装缶の作製までの工程図。

【図3】本発明の金属外装缶の電池内面側の側壁部表面を300倍と3000倍の倍率で示す金属組織の走査型電子顕微鏡写真。

【図4】本発明の金属外装缶の側壁部断面を200倍と10000倍の倍率で示す金属組織の走査型電子顕微鏡写真。

【図5】本発明の電池Aと従来電池Cの20℃での高率(1CmA, 3CmA)放電特性比較図。

【図6】本発明の一実施例に用いた角形有底形状の金属外装缶の断面図とそのコーナー部の拡大図。

【符号の説明】

1、10 金属外装缶

1a 底部

1b 側壁部

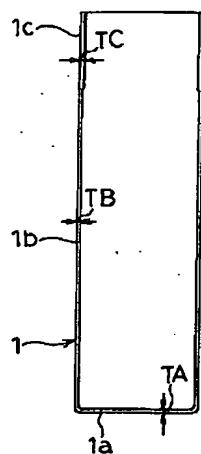
1c 封口部側壁

2 素材(ニッケルメッキ鋼板)
 3 有底金属缶カップ
 4 D I 有底金属缶
 6 切断した耳部

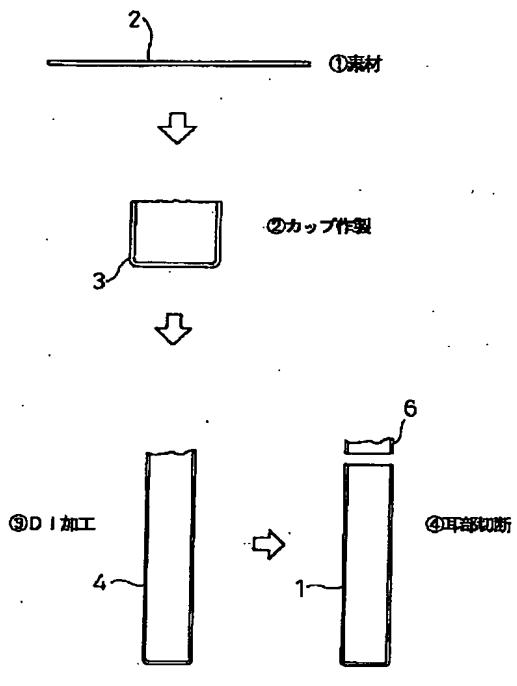
* 7 浅い底面に垂直な溝
 8 ニッケル層
 9 鋼板S P C E材

*

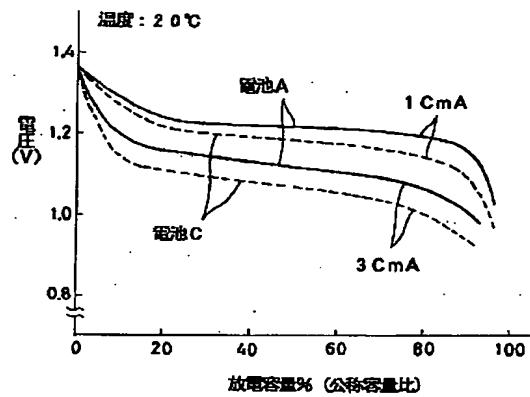
【図1】



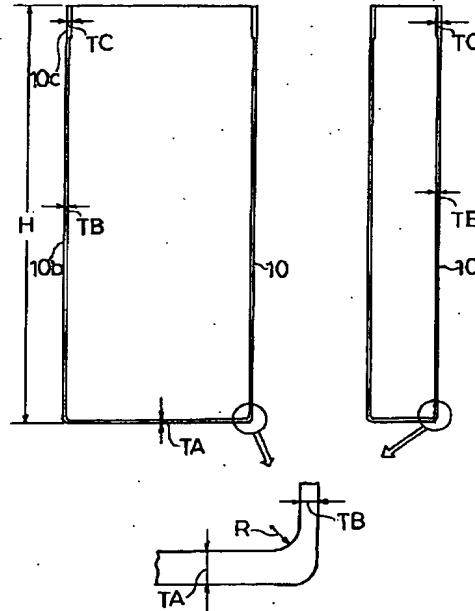
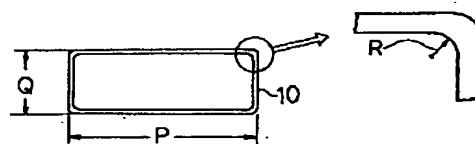
【図2】



【図5】

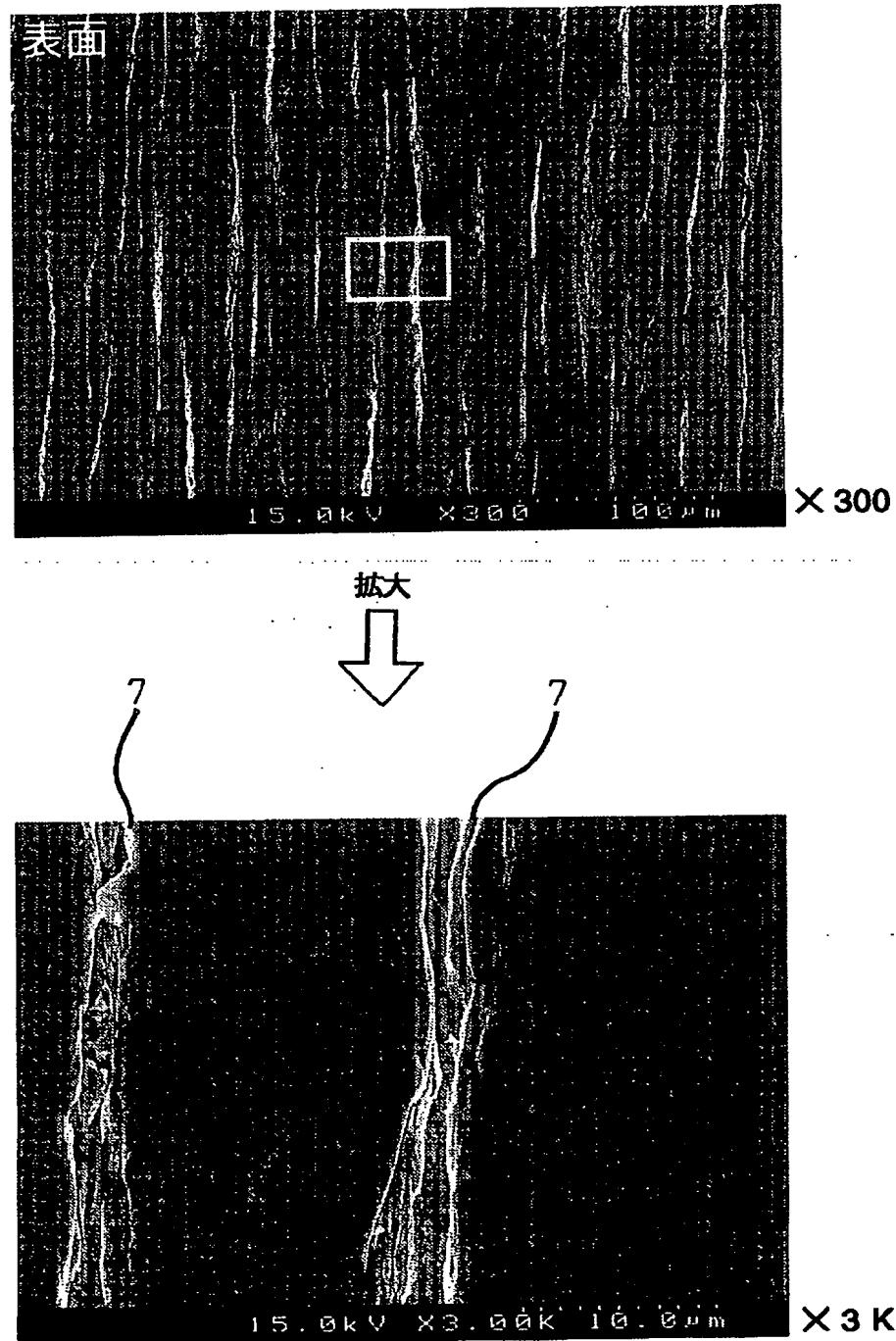


【図6】



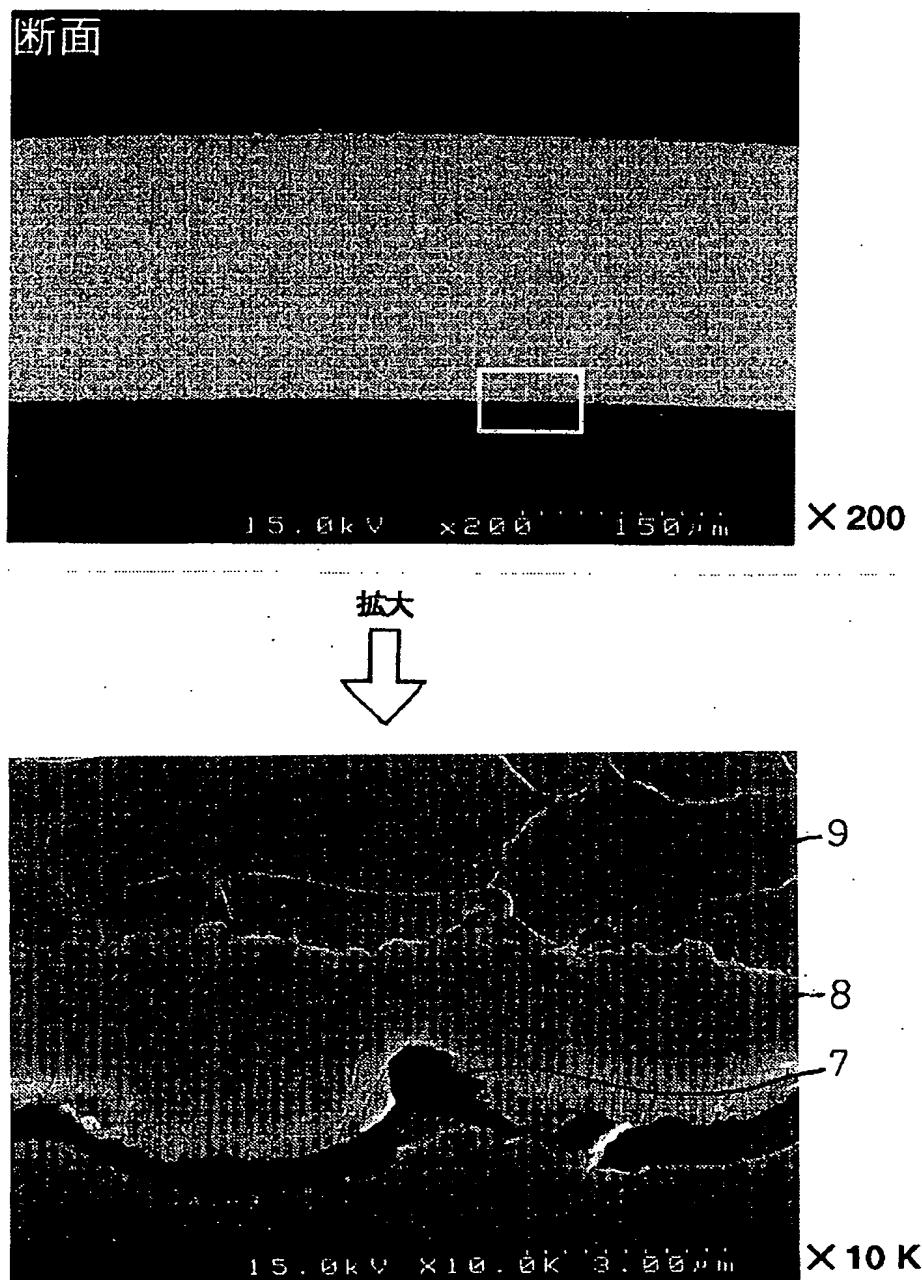
【図3】

図面代用写真(カラー)



【図4】

図面代用写真(カラー)



フロントページの続き

(72)発明者 松本 功
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内